

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1583

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	K G K		C 0 8 L 27/06	K G K
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
5/07	K G V		5/07	K G V

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-154025	(71) 出願人	000108742 タツタ電線株式会社 大阪府東大阪市岩田町 2 丁目 3 番 1 号
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 6 月14日	(71) 出願人	591010930 株式会社耕正 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 6 番 3 号
		(71) 出願人	392029074 日東化成工業株式会社 神奈川県横浜市緑区中山町1228番地
		(72) 発明者	藤尾 信博 大阪府東大阪市岩田町 2 丁目 3 番 1 号 タ ツタ電線株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 薦田 璋子 (外 1 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明成形品用の難燃性含ハロゲン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性に優れ、可塑剤のブリードがないとともに透明性に優れた成形品が得られる含ハロゲン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 含ハロゲン系樹脂 1 0 0 重量部に対して、平均粒子径が 3 0 μ m 以下である五酸化アンチモン粉末を 1 . 0 ~ 1 0 重量部、β - ジケトン化合物又はその金属塩を 0 . 0 1 ~ 5 重量部配合する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】含ハロゲン系樹脂100重量部に対して、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下である五酸化アンチモン粉末を1.0～10重量部、 $\beta$ -ジケトン化合物又はその金属塩を0.01～5重量部配合してなることを特徴とする、透明成形品用の難燃性含ハロゲン系樹脂組成物。

【請求項2】請求項1に記載の含ハロゲン系樹脂組成物において、前記含ハロゲン系樹脂が塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする、透明成形品用の難燃性含ハロゲン系樹脂組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、各種シート、フィルム、被覆材、又は、耐力構造物を含む各種成形品に用いられる含ハロゲン系樹脂に関する。

**【0002】**

【従来の技術】ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂といった含ハロゲン系樹脂は、可塑剤の添加量の調整等により硬質から軟質まで物性調整が容易であり、単独でも自己消化性を有するため、床シート、電線被覆材等に広く用いられる。また、透明性が良好であるため、内容物の見える包装容器、農業用フィルム等に広く用いられる。

【0003】しかし、壁材、天井材、自動車用内装材、電線被覆材等で難燃性を必要とする用途においては、添加する可塑剤としてリン酸エステル系および含ハロゲン系化合物からなる難燃性可塑剤が選択される。さらに高度の難燃性を要求される用途においては、三酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )や水酸化アルミニウム等の無機充填材系の難燃剤が添加される。

【0004】ところが、これら無機充填材系の難燃剤を添加すると、含ハロゲン系樹脂の透明性が損なわれる。難燃性能の特に優れる三酸化アンチモンは、隠蔽性、着色性が強い。又、リン酸エステル系や含ハロゲン系の難燃性可塑剤の添加量を難燃性を向上させる程度にまで多量とした場合にはそれらが成形樹脂表面にブリードするという問題が生じる。したがって、難燃性と透明性との両方に優れた含ハロゲン系樹脂組成物を得ることは困難であった。

【0005】この課題を解決する目的で、微粉碎された五酸化アンチモンを難燃剤として用いることが最近開発され、このための五酸化アンチモン微粉碎品の市販が開始された(日産化学工業社製、商品名サンエボック NA-3080、平均粒径 $18\mu\text{m}$ )。事実、これを難燃剤として用いると、優れた難燃性とある程度の透明性を有する含ハロゲン系樹脂成形物を得ることができる。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の方法を用いて、実用的な成形条件にて成形加工を行った場合には、無色透明の成形物が得られず、黄色に着色し、透明

性、すなわちシースルー(see-through)性及び光透過性に劣ったものとなる。着色すると装飾性をも損なう。

【0007】本発明は、上記問題点に鑑み、難燃性能に優れ、工業的な成形条件で成形しても透明性に優れた製品が得られる含ハロゲン系樹脂組成物を提供するものである。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1の含ハロゲン系樹脂組成物は、含ハロゲン系樹脂100重量部に対して、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下である五酸化アンチモン粉末を1.0～10重量部、 $\beta$ -ジケトン化合物又はその金属塩を0.01～5重量部配合してなることを特徴とするものである。

【0009】上記構成により、難燃性及び透明性に優れた含ハロゲン樹脂成形品を工業的に製造できる樹脂組成物を与える。

【0010】請求項2の含ハロゲン系樹脂組成物は、請求項1に記載の含ハロゲン系樹脂組成物において、前記含ハロゲン系樹脂が塩化ビニル系樹脂であることを特徴とするものである。

**【0011】**

【発明の実施の形態】本発明の含ハロゲン系樹脂は、代表的には、塩化ビニル系樹脂である。塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂、又は塩化ビニル系共重合体樹脂であって、一般的なものならば全て使用でき、部分架橋されたものも用いられる。塩化ビニル系共重合体樹脂の例としては、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン・塩化ビニル共重合体樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフトした3元共重合体樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、又は内部可塑化ポリ塩化ビニル樹脂を挙げることができる。

【0012】本発明に用いる五酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )は、通常の市販製品を通常の方法で微粉碎したものであり、粉碎の他には別段の処理を要しない。また、前述の市販微粉碎品(日産化学工業社製サンエボック NA-3080、平均粒径 $18\mu\text{m}$ )をそのまま、又はさらに粉碎して用いることができる。

【0013】本発明に用いる五酸化アンチモン粉末の平均粒径は、 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $25\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $22\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $30\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、成形によって得られる樹脂製品には乳白色の曇りが観察され光透過性の低下が見られる。通常の薄手シートやフィルムの場合には、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 弱であると実用的に透明であるが、 $25\mu\text{m}$ 以下であると厚手シートでも十分に透明である。また、平均粒径が $22\mu\text{m}$ 以下であるとバルク成形品であっても十分な透明性が得られる。実際に樹脂の透明性を阻害するのは、粒径分布における粒径が約 $70\mu\text{m}$ 以上又は $100\mu\text{m}$ 以上の部分と考えられる。しかし

通常の粉碎法を適用する場合には、平均粒径と上記範囲の含有率とが相関することが知られており、上記平均粒径の範囲であるならば、透明性を阻害する部分をほとんど含まない。したがって、特殊な方法でもって、上記透明性を阻害する粒径部分をほとんど含まないものが得られ、平均粒径が $30\mu\text{m}$ を上回るとしても本発明の技術的範囲に含まれると考えることができる。

【0014】平均粒径の測定は、篩別法によって行うこともできるが、懸濁状態にしてコールターカウンター等の機器測定により簡便に行うことができる。ここでいう平均粒径は、ほぼ体積平均又は重量平均の粒径に相当する。

【0015】本発明における五酸化アンチモンの添加量は、ベース樹脂100重量部に対して、1.0～10重量部、好ましくは2.0～5重量部である。

【0016】五酸化アンチモンの添加量が1.0重量部以下であると、難燃性能が不十分である。五酸化アンチモンの添加量が10重量部を越える場合には、添加量の増加につれ成形製品に徐々に白濁が観察され透明性を損なうようになる。添加量が過剰になると、五酸化アンチモンの微粉が2次凝集を起こすためと考えられる。添加量が2.0重量部以上であると十分な難燃性能が得られる。

【0017】五酸化アンチモンの添加により、三酸化アンチモンの添加と同等の難燃性能が得られるが、同一の難燃性能を得るには添加量を多少増加させる必要がある。酸化アンチモン系難燃剤の性能は、アンチモン元素の量と相関していると思われる。

【0018】この五酸化アンチモンの粉末製品には分散剤、粉砕助剤その他、樹脂組成物の性質に対して顕著な影響を及ぼさないものを含んでいても良く、この場合の粉末の添加量は、五酸化アンチモンの純分換算で上記の範囲内であれば良い。適当な分散剤の添加は、ベース樹脂中への均一な混合を助ける。しかし、五酸化アンチモンの粉末製品における五酸化アンチモン純分の含有率は少なくとも55%以上でないと添加剤の量が過剰となる恐れがあり好ましくない。

【0019】五酸化アンチモンを工業的に粉碎する際には、適当な粉砕助剤を添加することが必須と考えられ、ポリアルキレンオキシド系、ポリアミド系といった界面活性ないし分散性をもった有機化合物が粉砕時の2次凝集防止のために添加されていると推定される。

【0020】本発明に用いる $\beta$ -ジケトン化合物としては、デヒドロベンゾイル酢酸、ジメドン、2-ベンジルシクロヘキサン-1,3-ジオン、ステアロイルテトラロン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、トリベンゾイルメタン、ステアロイル・ベンゾイルメタン、パルミトイル・ベンゾイルメタン、ラウロイル・ベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ベンゾイル・アセチル・オクチルメタン、ベンゾイル・ア

セチル・フェニルメタン、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)メタン、ベンゾイル・アセチルエチルメタン、ステアロイル・アセチルメタン、ベンゾイル・ホルミルメタン、ベンゾイル・フェニルアセチルメタン、ビス(シクロヘキサノイル)メタン、ジピバロイルメタンなどが挙げられる。又、これらの化合物の金属塩も有用であり、この金属塩を構成する金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、スズなどが挙げられる。

【0021】上記 $\beta$ -ジケトン化合物又はその金属塩の添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.01～5重量部であり、好ましくは0.05～2.0重量部である。添加量が0.01重量部よりも少ないと、成形条件が穏和であっても成形加工された樹脂製品に黄色の着色が観察される。 $\beta$ -ジケトン化合物の添加量が0.05重量部であると、比較的過酷な条件で成形された場合にも、成形製品の着色は無視できる程度である。また、成形条件を通常よりはるかに過酷した場合においても、2.0重量部以上の添加による着色防止性の増大はほとんど見られなかった。一方、5重量部を越える過剰な添加量は、コスト高を招くために好ましくない。

【0022】本発明の樹脂組成物に用いる可塑剤としては、ジ-2-エチルヘキシルフタレート(DOP)、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル系、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系、トリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系、塩素化パラフィン等の含塩素系、エポキシ系、ポリエステル系などが挙げられる。しかし、難燃性可塑剤であるリン酸エステル系可塑剤及び含塩素系可塑剤、ならびにエポキシ系可塑剤は単独で用いると可塑剤が成形品の表面にブリードするため好ましくない。

【0023】これらブリードの生じやすい可塑剤は、ブリードの生じにくい可塑剤である、フタル酸エステル系、トリメリット酸エステル系、ポリエステル系及び脂肪酸エステル系等の可塑剤と併用される。ブリードの生じやすい可塑剤は、必要な可塑剤の全体量における比率がある程度以下であるとほとんどブリードの問題を生じない。難燃性可塑剤はいずれもブリードしやすいものであるため、要求される難燃性のレベル等により適宜に上記ブリードの生じにくい可塑剤と併用される。

【0024】本発明の樹脂組成物に用いる安定剤としては、金属石鹸系安定剤、有機スズ化合物系安定剤、及びBa-Zn系若しくはCa-Zn系の複合安定剤を適宜加えることができる。樹脂の透明性を損なわないのであれば、いずれも使用可能である。

【0025】本発明の樹脂組成物には、また、酸化防止剤、帯電防止剤、防曇剤を適宜加えることができる。

【0026】例えば、駅の券売窓口、車両の運転席シールド等に用いるシースルーの間仕切り板を製造する場合などには、組成物に適当な防曇剤及び帯電防止剤を加えることが望ましい。防曇剤としては、非イオン系、カチオン系、および両性界面活性剤成分を主成分とする各種のものが使用可能である。帯電防止剤としては、例えば、四級アンモニウム塩類、アミン類、イミダゾリン類、又はポリオキシエチレン系の各種化合物を選択して用いることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を以下の実施例及び比較例を用いて説明する。

【0028】＜実施例1～11＞実施例1～11について、ポリ塩化ビニル樹脂組成物の組成、ならびに透明、及び難燃性能を表1及び表2にまとめて示す。表中の組成は全てポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対する添加重量部である。

【0029】

【表1】

ポリ塩化ビニル樹脂組成物の組成、ならびに透明及び難燃性能(1)

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリ塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤 DOP (非難燃) TCP 塩パラK-50	45	35 10	35 10	35 10	35 10	35 10	35 10	35 10
安定剤 PSL-610	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
五酸化アンチモン微粉 サニモック NA-3080	3.0	3.0	3.0	2.0	5.0	10	3.0	3.0
$\beta$ -ジケトン化合物 ジベンゾイルメタン スチロイルベンゾイルメタン ジベンゾイルメタン亜鉛塩	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
シースルー性	○	○	○	○	○	○～△	○	○
非黄変性	○	○	○	○	○	○	○	○
酸素指数	25.9	27.2	27.6	26.8	28.1	29.4	27.2	27.2
ブリード	無	無	無	無	無	無	無	無

ポリ塩化ビニル樹脂：鐘淵化学工業社製 カネビニールS1001B (P=1000)

DOP : ジ-2-エチルヘキシルフタレート

TCP : トリクレシルホスフェート

塩パラK-50 : 味の素社製 塩素化パラフィン (塩素含量50%)

PSL-610 : 研正社製Ba-Zn系複合粉末安定剤

サニモック NA-3080 : 日産化学工業社製 五酸化アンチモン微粉 (平均粒径18 $\mu$ m)

【表2】

ポリ塩化ビニル樹脂組成物の組成、ならびに透明及び難燃性能(2)

実施例 No.	9	10	11	12	13	14
ポリ塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100
可塑剤 DOP(非難燃) TCP 塩バラK-50	35 10	35 10	35 10	35 10	35 10	35 10
安定剤 PSL-610 ステアリン酸ヘリウム ステアリン酸カルシウム ステアリン酸亜鉛 T-12P	3.0	3.0	3.0	1.4 0.6	1.4 0.6	0.7 0.3 1.0
五酸化アンチモン微粉 サンエボック NA-3080	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
β-ジケトン化合物 ジベンゾイルメタン	0.02	2.0	5.0	0.05	0.05	0.05
シースルー性	○	○	○	○	○	○
非黄変性	○	○	○	○	○	○
酸素指数	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2
ブリード	無	無	無	無	無	無

ポリ塩化ビニル樹脂：鐘淵化学工業社製 カネビニールS1001N ( $\bar{P}=1000$ )

DOP : ジ-2-エチルヘキシルフタレート

TCP : トリクレジルホスフェート

塩バラK-50 : 味の素社製 塩素化パラフィン (塩素含量50%)

PSL-610 : 耕正社製Ba-Zn系複合粉末安定剤

T-12P : 勝田化工社製ブチル錫ラウレート系安定剤

サンエボック NA-3080 : 日産化学工業社製 五酸化アンチモン微粉  
(平均粒径18 $\mu$ m)

平均重合度約1000のポリ塩化ビニル樹脂(鐘淵化学工業社製カネビニールS1001N)100重量部に対して、β-ジケトン化合物としてジベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン又はジベンゾイルメタン亜鉛塩を0.02～5.0重量部、五酸化アンチモン微粉砕品として日産化学工業(株)社製サンエボック NA-3080を2.0～10重量部加えた。また、可塑剤の添加総量を45重量部に固定した上で、非難燃性の可塑剤であるジ-2-エチルヘキシルフタレート(DOP)を35～45重量部添加し、難燃性の可塑剤として、トリクレジルホスフェート(TCP)又は塩素化パラフィン(味の素社製塩素化パラフィン、塩素含量50%)を適宜添加した。さらに、安定剤及び滑剤としてBa-Zn系複合粉末(耕正社製PSL-610)を3.0重量部添加した。

【0030】この組成物を、約170℃の熱ロールで5分間混練りし、次いで熱盤温度約170℃のプレス加工により厚さ1mm及び3mmのシートを作成した。

【0031】難燃性能の評価は、厚さ3mmのシートを

用いJISK7201に基づく酸素指数測定によった。透明性能の評価は、厚さ1mmのシートを用い、シースルー性の程度及び黄変着色されていない程度(非黄変性)についての、肉眼による対比判定により行った。○～×の3段階に分類したが、○は良好、△は境界線上、×は不良である。ブリード性の有無の判定についても、厚さ1mmのシートに対する肉眼観察により行い、表の下端に結果を示す。

【0032】実施例1～5及び7～13のシート成形品はいずれも良好な透明性を有し、着色又は白濁は一切観察されなかった。五酸化アンチモン微粉の添加量が10重量部である実施例6については、わずかに白濁が見られた。

【0033】得られた製品は、いずれも酸素指数が25.0を上回るものであって、必要な難燃性を有すると判定された。

【0034】表1に示すように、可塑剤として非難燃性可塑剤のみを用いても五酸化アンチモン微粉の添加量が

3.0重量部と十分である場合には、酸素指数が25.0の自己消化性の基準値を上回り（実施例1）、10重量部の難燃性可塑剤（それぞれTCP及び塩素化パラフィン）を用いる場合には、酸素指数がさらに若干向上した（実施例2及び3）。実施例2と同様の組成において、五酸化アンチモン微粉の添加量を2.0～10重量部の範囲で変化させた場合、添加量の増加により酸素指数に若干の増加が見られたが大差はなかった（実施例4～6）。

【0035】また、 $\beta$ -ジケトン化合物として他の全ての実施例で用いるジベンゾイルメタンに代えてステアロイルベンゾイルメタン又はジベンゾイルメタン亜鉛塩を

用いてもシート成形品の性能に対する影響が観察されず（表1の実施例7～8）、添加量を0.02～5.0重量部の範囲で変化させた場合（表2の実施例9～11）にも同様であった。また、安定剤の種類及び量を多少変化させても同様であった（表2の実施例12～14）。

【0036】＜比較例1～6＞比較例1～6について、表3に、組成物の組成および得られた性能をまとめて示す。これらは、透明性能及び難燃性能のいずれかにおいて不良と判定された。

【0037】

【表3】

ポリ塩化ビニル樹脂組成物の組成、ならびに透明及び難燃性能（3）

比較例 No.	1	2	3	4	5	6
ポリ塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100
可塑剤 DOP（非難燃） TCP 塩パラK-50	35 10	35 10	35 10	35 10	35 10	35 10
安定剤 PSL-610	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
五酸化アンチモン微粉 サンエック NA-3080 五酸化アンチモン粗粉 三酸化アンチモン	3.0	3.0	—	0.5	3.0	3.0
$\beta$ -ジケトン化合物 ジベンゾイルメタン	—	0.005	0.05	0.05	0.05	0.05
シースルー性	△	△	○	○	×	×
非黄変性	×	×	○	○	○	○
酸素指数	27.2	27.2	24.1	24.6	27.2	28.9
ブリード	無	無	無	無	無	無

ポリ塩化ビニル樹脂：鐘淵化学工業社製 カネビニールS1001N（ $\bar{P}=1000$ ）

DOP：ジ-2-エチルヘキシルフタレート

TCP：トリクレジルホスフェート

塩パラK-50：味の素社製 塩素化パラフィン（塩素含量50%）

PSL-610：耕正社製Ba-Zn系複合粉末安定剤

サンエック NA-3080：日産化学工業社製 五酸化アンチモン微粉  
（平均粒径18 $\mu$ m）

五酸化アンチモン粗粉：平均粒子径50 $\mu$ m

比較例1及び2においては $\beta$ -ジケトン化合物の添加量をそれぞれ0及び0.005重量部とし、比較例3及び4においては微粉砕五酸化アンチモンの添加量をそれぞれ0.05重量部とし、比較例5においては五酸化アンチモン粉末として平均粒径が50 $\mu$ mのものを用了。また、比較例6においては五酸化アンチモンに代えて三酸化アンチモンを3.0重量部加えた。これら比較例において、他の組成は実施例2と全く同様とした。比

較例1～2においては黄変が見られシースルー性が不十分であり、比較例3～4においては酸素指数が基準値25.0を下回るため難燃性が不十分とされた。比較例5～6においては成形品に白濁が見られシースルー性が不良であった。

【0038】＜比較例7～9＞可塑剤として難燃性可塑剤のみを45重量部用いた。五酸化アンチモンを用いず、TCP又は塩素化パラフィンを多量に用いた場合に

も優れた難燃性能が得られた(比較例7~8)。しかし、ブリードが観察されたため成形品は不良と判定された。また、五酸化アンチモン微粉を3.0重量部添加しても同様にブリードが観察された(比較例9)。

【0039】

【表4】

ポリ塩化ビニル樹脂組成物の組成、  
ならびに透明及び難燃性能(4)

比較例 No.	7	8	9
ポリ塩化ビニル樹脂	100	100	100
可塑剤 TCP 塩バラK-50	45	45	45
安定剤 PSL-610	3.0	3.0	3.0
五酸化アンチモン微粉 サンエック NA-3080	—	—	3.0
$\beta$ -ジケトン化合物 ジベンゾイルメタン	0.05	0.05	0.05
シースルー性	○	○	○
非黄変性	○	○	○
酸素指数	31.6	33.3	34.6
ブリード	有	有	有

ポリ塩化ビニル樹脂：鐘淵化学工業社製  
カネビニールS1001N (P=1000)  
DOP : ジ-2-エチルヘキシルフタレート  
TCP : トリクレシルホスフェート  
塩バラK-50 : 味の素社製塩素化パラフィン  
(塩素含量50%)  
PSL-610 : 耕正社製Ba-Zn系複合粉末安定剤  
サンエック NA-3080 : 日産化学工業社製  
五酸化アンチモン微粉(平均粒径18 $\mu$ m)

【0040】

【発明の効果】難燃性に優れ、可塑剤のブリードがないとともに透明性に優れた成形品が得られる含ハロゲン系樹脂組成物を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 村上 啓一  
大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号 タ  
ツタ電線株式会社内  
(72)発明者 平松 恒之助  
東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号  
株式会社耕正内

(72)発明者 三原 順一  
神奈川県横浜市緑区中山町1228番地 日東  
化成工業株式会社内  
(72)発明者 岩瀬 透  
神奈川県横浜市緑区中山町1228番地 日東  
化成工業株式会社内